

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-306591

(43)Date of publication of application : 05.11.1999

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
G11B 7/24
G11B 7/24
G11B 7/24
B32B 7/02
B32B 15/08
B32B 23/00
B32B 27/30
B32B 27/36
B32B 27/40
C09D 1/00
C09D 5/00
C09D129/04
C09D131/02
C09D171/00
C09D175/04
// C09D125/04
C09D133/00

(21)Application number : 10-138024

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.1998

(72)Inventor : MIN KYUNG-SUN
KIM SUNG-HOON
LEE SOO-HYUNG

(30)Priority

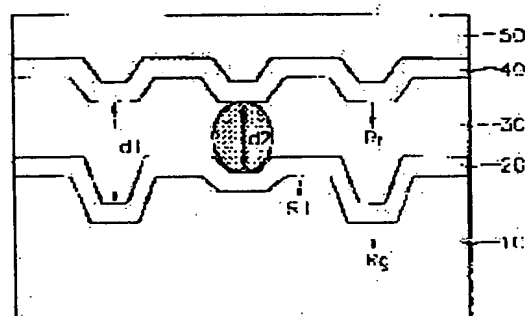
Priority number : 98 9812625 Priority date : 09.04.1998 Priority country : KR

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium capable of reducing a production cost.

SOLUTION: The buffer layer 30 of the optical recording medium including a substrate 10 formed with guide grooves and a metallic recording thin film 20, buffer layer 30 and reflection film 40 successively laminated on this substrate 10 consists of any of ≥ 1 dyestuffs of ≥ 1.4 in refractive index (n) and ≤ 1.6 in (k) (light absorption coefft.) at 650 nm and ≥ 1.8 in refractive index and ≥ 0.001 in (k) at 780 nm. As a result, reproduction with a DVD player and a CD player is made possible and the light reliability may be enhanced by using the metallic recording thin film 20 on the substrate and increasing the size of recording signals. Since the thickness of the buffer layer 30 is thin, the production cost may be reduced. Further, the recording sensitivity and reliability are more improved when the material with which a weight decreased occurs suddenly at the time of



THIS PAGE BLANK (USPTO)

decomposition is added to the buffer layer 30.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-306591

(43) 公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl.⁸

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 2 2

5 3 3

5 3 8

5 6 1

F I

G 1 1 B 7/24

5 2 2 E

5 2 2 J

5 3 3 K

5 3 8 A

5 6 1 E

審査請求 有 請求項の数26 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-138024

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月20日

(31) 優先権主張番号 98-12625

(32) 優先日 1998年4月9日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 関 慶 ▲旋▼

大韓民国 京畿道 龍仁市 器興邑 新葛

里 116-2番地 ドリムランドアパート

102棟 1303號

(72) 発明者 金 聖 燕

大韓民国 ソウル特別市 冠岳区 新林1

洞 1608-12番地

(72) 発明者 李 修 衡

大韓民国 京畿道 龍仁市 器興邑 農書

里 山14-1番地

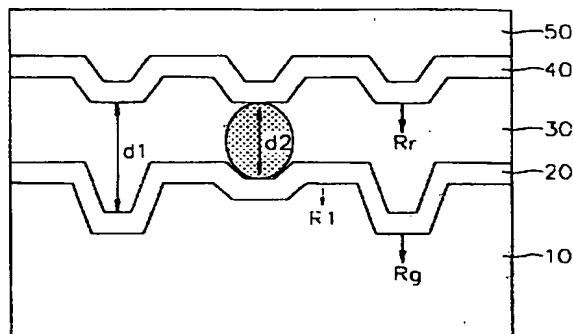
(74) 代理人 弁理士 磯野 道造

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 製造コストのダウンを図ることができる光記録媒体を提供する。

【解決手段】 ガイド溝が形成されている基板と前記基板上に順次積層されている金属記録薄膜、緩衝層及び反射膜とを含む光記録媒体において、前記緩衝層は650nmにおいて屈折率 n が1.4以上、 k (吸光係数) が1.6以下であり、780nmにおいて屈折率が1.8以上、 k が0.001以上であるいずれか一種以上の色素からなることを特徴とする。これにより、DVDプレーヤーとCDプレーヤーで再生可能であり、金属記録薄膜を基板上に使用することにより記録信号の大きさを増加させ、光信頼性を高めることができ、緩衝層の厚さが薄いことから、製造コストのダウンを図ることができる。さらに、緩衝層に分解時に重量減少が急激におこる物質が添加される場合、記録感度と信頼性がより向上される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガイド溝が形成されている基板と前記基板上に順次積層されている金属記録薄膜、緩衝層及び反射膜とを含む光記録媒体において、

前記緩衝層は、650nmにおいて屈折率 n が1.4以上、 k （吸光係数）が1.6以下であり、780nmにおいて屈折率が1.8以上、 k が0.001以上であるいずれか一種以上の色素からなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 前記色素の分解温度は80-250℃であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】 前記緩衝層の厚さは、基板のガイド溝に対応する部分において測定された層厚値として50nm-200nm範囲であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項4】 前記緩衝層の厚さは、基板のガイド溝に対応する部分において測定された層厚値であり、85nm-105nm範囲であることを特徴とする請求項3に記載の光記録媒体。

【請求項5】 前記緩衝層が有機高分子を更に含むことを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項6】 前記有機高分子の含有量は、緩衝層の総重量に対し30重量%以下であることを特徴とする請求項5に記載の光記録媒体。

【請求項7】 前記有機高分子は、ビニルアルコール系、ビニルアセテート系、アクリレート系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリスチレン系、ポリウレタン系、セルロース系及び脂肪酸系樹脂からなる群より選択された少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項5または6に記載の光記録媒体。

【請求項8】 前記色素が、アントラキノン系、ジオキサジン系、トリフェノジチアジン系、フェナントレン系、シアニン系、フタロシアニン系、メロシアニン系、ビリリウム系、キサンチン系、トリフェニルメタン系、クロコニウム系、アゾ系、インジゴイド系、メチン系、アズレン系、スクアリウム系、スルファイド系、メタルジチオレート系の色素からなる群より選択された少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の光記録媒体。

【請求項9】 前記緩衝層は、分解温度または昇華温度が100-200℃であり、分解時に重量減少が急激におこる添加剤を更に含むことを特徴とする請求項1または5に記載の光記録媒体。

【請求項10】 前記添加剤は、添加剤の室温における重量を基準にして、分解温度より略50℃高めの温度で測定された重量の減少率として測定された重量減少率が20重量%以上であることを特徴とする請求項9に記載の光記録媒体。

【請求項11】 前記添加剤の含量は、前記緩衝層に対し1-20重量%であることを特徴とする請求項9に記

載の光記録媒体。

【請求項12】 前記緩衝層の色素が記録光を吸収するか、あるいは記録光が照射された金属記録薄膜において生じる熱を吸収して、吸熱反応を示す色素の場合には、前記添加剤は分解時に発熱反応を示すものであることを特徴とする請求項9に記載の光記録媒体。

【請求項13】 分解時に発熱反応を示す前記添加剤がアゾ系化合物、パーオキシド化合物及びこれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする請求項12に記載の光記録媒体。

【請求項14】 前記アゾ系化合物が2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリルであることを特徴とする請求項13に記載の光記録媒体。

【請求項15】 前記パーオキシド化合物がジクミルパーオキシドであることを特徴とする請求項13に記載の光記録媒体。

【請求項16】 前記緩衝層の色素が記録光を吸収するか、あるいは記録光が照射された金属記録薄膜において生じる熱を吸収して分解されながら発熱反応を示す色素の場合には、前記添加剤は分解時に吸熱反応を示すものであることを特徴とする請求項9に記載の光記録媒体。

【請求項17】 分解時に吸熱反応を示す前記添加剤は、一般式 $M(C, H,)$ （ M は、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Ru、OsまたはPd）と表されるメタルロセン、テトラエチルリード複合体及びこれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項16に記載の光記録媒体。

【請求項18】 前記メタルロセンがフェロセン及びその誘導体であることを特徴とする請求項17に記載の光記録媒体。

【請求項19】 前記添加剤は一般式 $M(C, H,)$ （ M は、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Ru、OsまたはPd）と表されるメタルロセン、テトラエチルリード複合体、パーオキシド、アゾ化合物及びこれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項9に記載の光記録媒体。

【請求項20】 前記基板のブレグループは、深さが100-300nm、下部幅が100-350nm、中間幅が200-550nm範囲であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項21】 前記基板のブレグループは、深さが230-260nm、下部幅が250-260nm、中間幅が410-480nm範囲であることを特徴とする請求項20に記載の光記録媒体。

【請求項22】 前記基板のブレグループが“U”字形であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項23】 前記光記録媒体は630-790nm

の波長領域において互換するよう再生されることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項24】 前記光記録媒体は770-790nmの長波長領域において反射率が60%以上であり、630-660nmの短波長領域において反射率が30%以上であることを特徴とする請求項1または23に記載の光記録媒体。

【請求項25】 前記反射膜上に保護膜を更に含むことを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項26】 ガイド溝が形成されている基板と前記基板上に順次積層されている金属記録薄膜、緩衝層及び反射膜とを含む光記録媒体において、前記緩衝層は、650nmにおいて屈折率 n が1.4以上、 k （吸光係数）が1.6以下であり、780nmにおいて屈折率が1.8以上、 k が0.001以上であるいずれか一種以上の色素と分解温度または昇華温度が100-200℃の添加剤とを有し、前記添加剤は、分解時に添加剤の標準重量を基準にして分解温度より略50℃高めの温度において測定された重量の減少率として測定された重量の減少率が20重量%以上であり、且つ、前記緩衝層の厚さは基板のガイド溝に対応する部分において測定された層厚値であり、50-200nm範囲であることを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体に係り、更に詳細には、記録特性と信頼性が向上され、生産コストが節減できると共に、DVD（digital versitiledisc）プレーヤーとCD（compact disc）プレーヤーにおいて、情報の再生が可能な追記型光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】光記録媒体は、既存の磁気記録媒体に比べ記録単位当たり必要な記録面積が狭いことから、高密度用の記録媒体として汎用されている。この種の光記録媒体は、その機能によって、記録される情報に対し再生のみ可能な再生専用型（Read Only Memory）と1回に限って記録が可能な追記型（Write Once Read Many：WORM）及び記録後消去及び再記録が可能な消去可能型（Erasable）に類別される。光記録媒体に記録される情報は、再生時にROM型媒体の記録再生器において再生可能でなければならない。このためには、光記録媒体が既存の標準化規定（ORANGE BOOK）を満たすべく、65%以上の反射率と47dB以上のCNR（Carrier to Noise Ratio）が要求される。

【0003】記録可能な光記録媒体では、記録前後に記録層の物理的変形、相変化、磁気的性質の変化等起因する反射率の変化により記録の再生を行なえる。かかる光記録媒体がCDと互換可能な記録媒体として使用され

るには、上記した高反射率、CNR特性の他記録の長期保存安定性、記録速度の増加を裏付けられる記録感度の向上及びコストのダウンが要求される。このように、光記録媒体の特性向上と製造上の容易性のために、各種の材料を用いた様々な光記録媒体が提案されており、その一部が実用化している。

【0004】一方、高密度の光記録媒体に対する要求に応えて、再生光源として650nmダイオードレーザを使用し、且つ4.7GBの容量を有するDVDが開発されている。DVDプレーヤーは、このDVDディスクの再生のための装置であり、CD-Rフォーマットよりなるディスクからは情報の再生ができない。DVDプレーヤーにより情報が再生できる記録媒体は、650nmで30%以上の屈折率を有するべきである。しかし、CD-Rディスクは600-750nmで記録層の吸収率が高いがために、650nmで屈折率が15%未満と低く、これによりDVDプレーヤーで使用できない。

【0005】日本特公昭63-268142号には、基板上にゼラチン、カゼインまたはPVA（ポリビニルアルコール）等からなる増減層と、増減層上にCr、Ni、Auなどの金属薄膜が積層されている構造の光記録媒体が開示されている。この記録媒体の光記録の原理は、金属薄膜がレーザ光の熱を吸収し、これにより増減層と金属薄膜が変形されることで、記録ビットが形成される点を利用している。しかし、記録ビットが露出されているので、記録の長期保存が難しい。

【0006】米国特許第4,983,440号には、基板上に2階の金属薄膜を記録層とし、その上に保護膜が形成されている構造の光記録媒体が提案されているが、この記録媒体は、反射層を有しないので反射率が20%以下と低すぎ、既存のCDと互換的に使用できない。

【0007】米国特許第4,990,388号には、基板上にシアニン色素を含む20乃至500nm厚さの光吸収層、Au、Ag、Cu、Alまたはその合金からなる光反射層及び保護層が順次積層されており、且つ、基板と光吸収層との間に2nm乃至500μm厚さの中間層が形成されている構造の光記録媒体が提案されている。この光記録媒体は、基板と光吸収層との間に存在する表面層（中間層が厚い場合には、中間層が表面層として作用する）が、光吸収層がレーザビームを吸収する際に生じる熱により変形され、これにより光記録可能なビットが形成される。

【0008】米国特許第5,213,955号には、基板上に色素を含む250-410nm厚さの光吸収層とAu、Ag、Cu、Alまたはこれらの合金からなる光反射層及び保護層が順次積層されている構造の光記録媒体が提案されており、この光記録媒体では、レーザビームにより光吸収層と接する基板側が変形されることにより光記録が行われる。

【0009】このように、従来より記録膜がレーザビーム

ムを吸収して熱を発生させることで基板側の変形を引き起こし、記録ビットを形成するメカニズムが主をなしている。このため、記録膜には光吸収物質として通常色素が使用されてきた。しかし、このような色素は高価であるから、色素を使用する光記録媒体の場合、その製造コストが上がりざるを得ない。このため、色素含有層を薄くするための試みがあったが、記録特性が良好でなかった。

【0010】一方、米国特許第5,318,882号には、光に不安定な(light-vulnerable)有機色素として特にシアニン色素と、このような色素の性質を補完するための光安定剤としてニトロソジフェニルアミン(nitrosodiphenylamine)またはその誘導体を含む記録層を採用し、光安定性と熱安定性が改良された光記録媒体が提案されている。しかし、この記録媒体は信頼性に劣り、記録感度が低下する可能性が高く、3T信号が損傷し易いと共に、CDプレーヤーとDVDプレーヤーに互換して使用できない。

【0011】日本特公平3-215466号には、基板上に記録層と金属反射層とが順次形成され、且つ、前記記録層が近赤外線吸収剤のフタロシアニンを含む光記録媒体が提案されているが、この記録媒体は、読出しレーザ光の波長が $790 \pm 20 \text{ nm}$ に制限され、 650 nm における反射率が低いから、DVDプレーヤーとして使用できない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記した事情を解消するために、CDプレーヤーとDVDプレーヤーにおいて互換的に再生可能であり、しかも、光安定性、熱安定性及び記録感度が向上され、生産コストのダウンを図ることのできる光記録媒体を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために本発明では、ガイド溝が形成されている基板と前記基板上に順次積層されている金属記録薄膜、緩衝層及び反射膜とを含む光記録媒体において、前記緩衝層は 650 nm において屈折率 n が1.4以上、 k (吸光係数)が1.6以下であり、 780 nm において屈折率が1.8以上、 k が0.001以上であるいずれか一種以上の色素からなることを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0014】前記緩衝層をなす色素の分解温度は、 $80 - 250^\circ\text{C}$ であることが好ましい。前記緩衝層の厚さは、基板のガイド溝に対応する部分において測定された層厚値として $50 \text{ nm} - 200 \text{ nm}$ 範囲であることが好ましい。前記緩衝層は、有機高分子を更に有し得る。前記有機高分子の含量は、緩衝層の総重量に対し30重量%以下であることが好ましい。

【0015】前記色素としては、アントラキノン系、ジ

オキサジン系、トリフェノジチアジン系、フェナントレン系、シアニン系、フタロシアニン系、メロシアニン系、ビリリウム系、キサラン系、トリフェニルメタン系、クロコニウム系、アゾ系、インジゴイド系、メチン系、アズレン系、スクアリウム系、スルファイド系、メタルジチオレート系の色素からなる群より選択された少なくともいずれか一種を使用することが好ましい。また、色素と合わせて使用する有機高分子としては、ビニルアルコール系、ビニルアセテート系、アクリレート系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリスチレン系、ポリウレタン系、セルロース系及び脂肪酸系樹脂からなる群より選択された少なくともいずれか一種以上であることが好ましい。

【0016】好ましくは、前記緩衝層は、分解温度または昇華温度が $100 - 200^\circ\text{C}$ であり、分解時に重量減少が急激におこる添加剤を更に有する。前記添加剤の含量は、緩衝層の総重量に対し1-20重量%であることが好ましい。分解時に添加剤の重量減少率は、添加剤の標準重量を基準にして分解温度より略 50°C 高めの温度において測定された重量の減少率として定義される時、20重量%以上であることが好ましい。

【0017】前記添加剤は、一般式 $M(C, H,)$ 、(Mは、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Ru、OsまたはPd)と表されるメタルロセン、テトラエチルリード複合体及びこれらの誘導体からなる群より選択される少なくともいずれか一種の化合物であることが好ましい。

【0018】前記基板のブレグループは、深さが $100 - 300 \text{ nm}$ 、下部幅が $100 - 350 \text{ nm}$ 、中間幅が $200 - 550 \text{ nm}$ 範囲であり、“U”字形で形成されていることが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、添付の図面に基いて本発明に係る光記録媒体の好適な一態様と作用メカニズムにつき詳細に説明する。図1は、本発明の一態様による光記録媒体の構造を示す断面図である。具体的に、光記録媒体は、記録時に光をガイドするブレグループが形成されている基板10と、前記基板10上に順次積層される金属記録薄膜20、緩衝層30、反射膜40及び保護膜50とを具備する。

【0020】このような構造の本発明の光記録媒体においては、光記録時にレーザビームが金属記録薄膜20を加熱させ、この熱は基板10及び緩衝層30に伝達される。これにより金属記録薄膜20の加熱された領域に隣接している基板10の領域が膨脹、変形され、その膨張力により金属記録薄膜20の加熱された領域は、緩衝層30の方向に向かって膨らむ。

【0021】前述の如く、記録部位においては基板10が膨らみ、緩衝層30も加熱、変形され、且つ、これに影響され反射膜40まで変形されることがある。この

時、変形の度合いは、金属記録薄膜20において生じる熱に比例し、金属記録薄膜20と緩衝層30の成分の種類及び厚さにより異なる。本発明の光記録媒体によると、記録部位の反射率が未記録部位の反射率に比べ低下して、記録部位と未記録部位の反射率に差分ができ、この反射率の差分により記録及び再生が可能になる。記録部位の反射率が未記録部位の反射率に比べ低下する理由としては、以下のものが挙げられる。

【0022】最初に、記録部位で緩衝層30の厚さの変化によりファブリーペロー（Fabry-Perot）効果が生じるからである。すなわち、レーザにより基板10が膨らむと、緩衝層30の厚さは記録前の厚さ“d1”から記録後の厚さ“d2”に薄くなる。この時、緩衝層30の厚さによる反射率は、記録部位において減少する（図2参照）。すなわち、再生時に入射光は金属記録薄膜20において“R_g”として反射され、反射膜40において“R_r”として反射され、これらの干渉現象は、緩衝層30の厚さ及び屈折率と金属記録薄膜20の膜厚により異なってくる。図2は、緩衝層30の厚さによる反射率の変化を示すグラフであり、緩衝層30としては、780nmにおいて $n=2.3$ 、 $k=0.02$ であり、650nmにおいて $n=1.14$ 、 $k=1.5$ のものが使用された。

【0023】第二、緩衝層30において光学的な変化がおこるからである。すなわち、記録光が照射され金属記録薄膜20が光を吸収し、光を吸収した部位が局部的に加熱され温度が急激に上昇し、また場合によっては、緩衝層30が記録レーザビームを吸収して、780nmにおける k 値に基づいて熱を発生する。この結果、緩衝層30を形成する物質が熱により分解され、これにより光学的な性質が変わる。従って、未記録部位と記録部位との間に光経路差が生じ、記録部位では反射率が低下する。

【0024】以下、本発明による光記録媒体のそれぞれの構成層に要求される特性につき、さらに具体的に説明する。本発明の光記録媒体の基板10の一面には記録または再生時に光をガイドするためのブレッググループが形成されており、このブレッググループの形態が反射率、トラッキング特性などを左右する要素として作用する。

【0025】反射率、トラッキング特性が良好で、且つ薄い緩衝層でも十分な記録信号を形成するために、本発明の光記録媒体において基板のブレッググループは、深さが100-300nmで、下部幅が100-350nm、中間幅が200-550nmであり、“U”字形からなることが好ましい。ブレッググループの深さが100nmより浅いと、基板膨れによる反射率の増加要因が過剰作用し、記録信号にノイズが多くなり、300nmを超過する場合には緩衝層に形成されるグループの深さが深くなり反射率が低下する。また、ブレッググループの中間幅と下部幅が前記範囲値を満たさない場合には、反射率は

増加するものの、ブッシュブル信号の減少により、トラッキング特性が低下し、前記範囲値を超過する場合にはブッシュブル信号は良くなるものの、反射率の低下がおこる。

【0026】基板の素材としては、使用されるレーザビームに対し透明で、衝撃強度が良好でありながら、熱により容易に膨脹変形可能な物質を使用するが、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、エポキシ、ポリエステル、非晶質ポリオレフィン樹脂などが利用され、これら樹脂の熱変形温度は80-200℃、特に100-200℃であることが好ましい。

【0027】本発明による光記録媒体の金属記録薄膜20は、記録レーザビームを吸収して発熱する発熱層及び記録前後のコントラスト生成のための部分反射膜（partial mirror）の役目をするので、一定の吸収率と反射率を有する必要がある。従って、その厚さが10乃至300Å、透過率が95-5%、反射率が5-95%であることが好ましい。厚さが10Å未満であれば、記録時に光吸収による発熱量が小さくて基板の変形が難しくなり、金属記録薄膜からの反射率が小さくて記録信号の減少を招く。反面、300Åを超過する場合には、金属記録薄膜における反射率が増加し、グループ側面において光の散乱が増加することにより、光記録媒体の反射率が低下し、記録時に基板の膨脹が金属記録薄膜により妨げられ記録部位の変形が減少するとともに、金属記録薄膜の熱伝導率が増加して、記録時に熱が損失し易くなり、記録感度が低下する。このような金属記録薄膜の熱伝導率は4W/cm℃以下であることが好ましいが、これより高い場合にはレーザによる加熱時に加熱された薄膜において熱が集中できず急速に周囲に伝達されてしまい、必要温度以上への加熱が難しく、たとえ加熱されるとしても記録ビットが大きくなり、隣接するトラックまで変形される可能性が高い。金属記録薄膜の熱膨張は線膨脹係数で $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好適であるが、これより低い場合には、記録時に基板の変形による膨脹が原因で金属記録薄膜に割れが生じ、均一な記録信号値が得られない。金属記録薄膜として複素屈折係数の虚数部である k 値が0.01以上の金属で、Au、Al、Cr、Al/Ti、Cu、Cu/Al、Ni、Pt、Ag、Ta、Fe、Tiまたはこれらの合金またはシリコン系の非金属無機物を利用して形成することが好ましい。前記 k 値が0.01未満であれば、記録時に光吸収が低下するに従い記録部位の変形も減少し、記録感度も低下する。金属記録薄膜は、真空蒸着、電子ビーム、スパッタリングなど通常方法により形成でき

る。

【0028】緩衝層は記録時に基板の膨脹を吸収し、基板の膨脹による厚さの変化により金属記録薄膜と反射膜とから反射される反射光の干渉を大きくしたり、熱によ

る自体変形または分解により光経路差を導き記録信号を作る役目をする。このために、屈折率が大きく、分解や変形が容易におこる物質を緩衝層材料として使用することが好ましい。また、スピンコートし易いものが好ましいという面から、有機溶媒に対する溶解度が高い物質が使用される。

【0029】緩衝層の厚さは、基板のガイド溝に対応する部分において測定された層厚値として50-200nmであることが好ましい。これは、従来の光記録媒体で記録層の色素層の厚さが150-300nmであるに比べ減少されたものであるが、本発明によると、光記録媒体の製造コストが節減される。また、緩衝層の厚さを薄くしても、金属記録薄膜による信号により記録信号が補強され、十分大きくなる。すなわち、金属記録薄膜から反射される反射光と反射膜から反射される反射光との干渉現象により記録信号が作られるため、記録信号が大きくなる。緩衝層の厚さを薄くすると、厚さを増やす場合に比べ有機物による吸収スペクトルの影響が相対的に低減する。本発明においては、650nmにおいて吸光係数 k が1.6以下で、屈折率 n が1.4以上であり、780nmにおいて吸光係数が0.001以上で、屈折率が1.8以上である、すなわち680-750nm波長範囲で最大の吸収ピークを有する物質、好ましくは1種以上の色素を緩衝層の主成分物質としている。従って、650nmにおいても30%以上の反射率が保たれ、DVDプレーヤーでも再生可能である。

【0030】前記緩衝層の主成分物質である色素の分解温度は、80-250℃であることが好ましい。本発明において好適に使用される色素としては、アントラキノン系(anthraquinone)、ジオキサジン系(dioxadine)、トリフェノジチアジン系(triphenodithiazine)、フェナントレン系(phenanthrene)、シアニン系(cyanine)、フタロシアニン系(phthalocyanine)、メロシアニン系(merocyanine)、ピリリウム系(pyrylium)、キサラン系(xanthine)、トリフェニルメタン系(triphenylmethane)、クロコニウム系(croconium)、アゾ系(azo)、インジゴイド系(indigoid)、メチン系(methine)、アズレン系(azulene)、スクアリウム系(squarium)、スルファイド系(sulfide)、メタルジチオレート系(metal dithiolate)色素からなる群より選択された少なくともいずれか一種を使用することが好ましい。

【0031】前記色素は少量の有機高分子との混合物としても使用できるが、このような有機高分子は、例えば、ビニルアルコール系、ビニルアセテート系、アクリレート系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリスチレン系、ポリウレタン系、セルロース系及び脂肪酸系樹

脂の中から選択されることが好ましい。この時、有機高分子の含有量は、緩衝層の総重量に対し30重量%以下であることが好ましい。

【0032】さらに、前記緩衝層は、分解温度または昇華温度が100-200℃であり、分解時に重量減少が急激におこる添加剤を更に含むことが好ましい。分解時に添加剤の重量減少率は、添加剤の標準重量を基準にして添加剤の分解温度より略50℃高めの温度において測定された重量の減少率として定義する時、20重量%以上であることが好ましい。

【0033】このような添加剤としては、記録光または金属記録薄膜において生じる熱により分解温度以上の温度に達する時、吸熱反応を示すメタルロセン、テトラエチルリード複合体及びこれらの誘導体と、発熱反応を示すパーオキシド、アゾ化合物及びその誘導体からなる群より選択された少なくともいずれか一種の化合物を使用することが好ましいが、アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)または1, 1'-アゾカルボニルジピペリジンが好ましい。

【0034】すなわち、緩衝層の色素が記録光または金属記録薄膜の熱により発熱する色素の場合には、分解時に吸熱反応を示す添加剤を使用し、緩衝層の色素が記録光または金属記録薄膜の熱により吸熱する色素の場合には、分解時に発熱反応を示す添加剤を使用することが好ましい。

【0035】これら添加剤は、記録感度を増加させ、場合によっては光信頼性を向上させ、緩衝層における変形状態を一定に調節、維持して、記録後のBLER、ジッタなどを向上させる働きをする。添加剤の含量は緩衝層の総重量に対し1-20重量%であることが好ましいが、この含量が20重量%を超過する場合には記録特性が損傷され、1重量%未満の場合には添加剤の添加効果が大きくないからである。

【0036】このような添加剤の一種であるメタルロセンは、ビスシクロペンタジエニル金属化合物の中非電解質錯物であり、サンドウィッチ構造の分子からなるものの総称である。その一般式は $M(C_5H_5)_2$ 、(Mは、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Ru、OsまたはPd)と表示され、殆ど昇華性があり、分解時に重量が急速に減少されることがある。図3(a)は、MがFeのメタルロセン、すなわちフェロセンに対する重量減少率(グラフa)と熱分析グラフ(グラフb)である。これから、100℃近傍で重量減少が急激に起こることが確かに分かる。メタルロセンは、記録時に金属記録薄膜または緩衝層の色素がレーザを吸収し、発熱する時に間接的に加熱され分解または昇華され、この時吸熱反応に進む。緩衝層の主成分が色素の分解時に発熱反応を示す場合、分解時に吸熱反応を示すメタルロセンなどの添加剤を添加すると、色素が分解される領域の大きさを調節し得る。すなわち、記録部位でのみ完全なる色素分解が

10

20

30

40

50

行われる。

【0037】一方、アゾ化合物やパーオキシド化合物は、記録時に金属記録薄膜または色素による間接加熱により分解される時、発熱反応に進み、分解温度が低いので、緩衝層の分解温度を下げる役目をする。従って、緩衝層の色素が分解時に吸熱反応を示す場合には、分解時に発熱反応を示すアゾ化合物やパーオキシド化合物を添加することで、同様に色素が分解される領域の大きさを調節できることから、記録部位でのみ完全なる色素分解が行われる。図3(b)は、AIBNに対する重量減少率(グラフa)と熱分析グラフ(グラフb)を示す。これから、150℃よりも低い温度において重量減少が急激に起こることが分かる。

【0038】以上のように、前記添加剤は前記のような特性により分解時に重量減少が急激に起こることに従い、記録部位と未記録部位の境界が明確になり、記録信号の特性(BLER、ジッタ等)が改良される。また、ディスクの光露出時に発生するシングレット酸素(singlet oxygen)の消去剤としても作用し、光信頼性を改善できる。

【0039】本発明において、緩衝層は、前述した材料を使用して通常の方法により形成される。例えば、前述した緩衝層の材料を有機溶媒に溶解した後、これを金属記録薄膜20上にスピンコートすることにより形成される。この時、有機溶媒は基板を損傷しないながらも、緩衝層の材料が容易に溶解できるものなら別に制限されない。

【0040】反射膜40は、記録または再生時に高反射率を得るためのものであり、変形が容易に起こらないよう熱伝導率が大きく、反射率が高い金属から形成することが好ましい。従って、Au、Al、Cu、Cr、Ag、Ti及びこれらの合金からなる群より選択される金属で形成され、一般に真空蒸着またはスパッタリング方法により500乃至2500Åの厚さで形成される。

【0041】保護膜50は、光記録媒体の他の構成層、特に反射膜を保護する作用をする。このような保護膜は通常の方法により形成される。例えば、衝撃強度が大きく、透明で、紫外線により硬化可能な物質としてエポキシ系またはアクリレート系の紫外線硬化性樹脂を反射膜40上にスピンコートした後、紫外線により硬化する方法を利用して形成する。

【0042】前述のような構造を有する本発明の光記録媒体によると、たとえ色素を使用するとしても色素層、すなわち緩衝層の厚さをごく薄くすることで、色素の使用量を減らし、これにより光記録媒体の製造コストのダウンを図ることができ、反射率が770-790nmで60%以上、630-660nmで30%以上になり、DVDプレーヤーでも再生可能であると共に、記録感度が高く、光信頼性が向上する。

【0043】

【実施例】以下、下記の非制限的な実施例を通して本発明を具体的に説明する。下記の実施例において添加剤の重量減少率は、添加剤の標準重量を基準にする時、分解温度よりも略50℃高めの温度で測定された重量の減少率として定義される。

【0044】<実施例1>深さ260nm、下部幅250nm、中間幅477nm、トラックピッチ1.6μmのブレッググループを有する1.2厚さのポリカーボネート(PC)基板上に、8nmの厚さでNi薄膜を真空蒸着した。さらに、色素混合物(L-04:S-04=1:3、L-04:780nmでn=2.3、k=0.02、650nmでn=1.14、k=1.5、分解温度238℃、日本感光色素、S-04:780nmでn=2.8、k=0.001、650nmでn=1.5、k=1.5、分解温度231℃、日本感光色素)0.262gとフェロセン(昇華温度110℃、重量減少率100wt%/分解温度+50℃:フェロセン自体の溶融点は174℃、固有分解温度は400℃であるが、加熱により100℃から昇華し、150℃まで加熱されると全部昇華され、余分の物質無し)0.026gをDAA(Diacetone alcohol)10mlに溶解したコーティング溶液を4000rpmでスピンコートし、緩衝層を形成した。この時、ブレッググループ部位の緩衝層の厚さをSEMで測定した結果、略90nmであった。次いで、40℃の真空オーブンで4時間乾燥した後、Agを略1000Åの厚さで真空蒸着し、反射膜を製造した。反射膜上にはエポキシアクリレート系の紫外線硬化性樹脂をスピンコートした後硬化させ、保護膜を形成することにより本発明の光記録媒体をディスクの形で完成した。

【0045】前記ディスクに対し、780nmのレーザを使用する評価設備を利用して評価した結果、記録前の反射率が70%であって、記録速度1.3m/sec、記録パワー8mW、720kHzで記録後0.7mWのレーザで記録再生する時、最大の反射率R_{top}が66%、CNRが63dBであった。前記記録条件で記録パワーの変化時に、図4の如く、5mW以上で47dB以上に記録信号が再生された。また、ヤマハCD-レコーダ400txで2倍速及び4倍速で記録(オーディオ記録)を行なった後、フィリップ社のCDプレーヤーマークを利用して記録されたオーディオ信号を再生することができた。CD-CATS(スウェーデン、Audio Development社)で記録特性を評価した結果も全項目がCD規格(Orange Book Part 11)を満足した。

【0046】また、このディスクの反射率をUVスペクトルメータ(UV-310PC、シマツ社)で測定した結果、図5("a"と示すグラフ)のように、650nmの波長で30%の反射率を示すことで、DVDプレーヤーで再生可能なことが分かった。さらに、実際に東

芝のDVDプレーヤーSD-3000で再生可能であった。比較のために、従来の光記録媒体として記録層である色素層が厚いDyeCD-Rを利用し、同様な方法により反射率を測定して得たグラフを図5にグラフ“b”として示す。図5のグラフ“b”から、780nmでのみ高い反射率を示し、650nm近傍の波長では反射率が30%にはるかに達しないことが分かった。これより従来の色素型光ディスクは、CDプレーヤーでのみ再生可能であり、DVDプレーヤーでは再生不可能であることが分かった。

【0047】＜実施例2＞深さ230nm、下部幅250nm、中間幅410nm、トラックピッチ1.6μmのプレグループを有する1.2厚さのポリカーボネート(PC)基板上に8nmの厚さでTa薄膜を真空蒸着した。さらに、色素混合物(1:1の混合物)(L-04:分解温度238℃、780nmで $n=2.3$ 、 $k=0.002$ 、650nmで $n=1.14$ 、 $k=1.5$ 、日本感光色素、Luxol Fast Blue:分解温度250℃、780nmで $n=1.8$ 、 $k=0.003$ 、650nmで $n=1.6$ 、 $k=0.4$ アルドリチ社)0.3gとABIN(昇華温度110℃、重量減少率100wt%/分解温度+50℃:ABIN自体の固有分解温度で分解時全てガスに揮発)0.015gをDAA(Diacetone alcohol)10mlに溶解したコーティング溶液を4000rpmでスピコートし、緩衝層を100nmの厚さで形成した他は、実施例1の方法と同様にして光ディスクを製造し、その特性を評価した。

【0048】780nmレーザ光を使用して評価した結果、記録前の反射率が69.7%であり、記録後のRtopが65%、CNRが65dBであった。このディスクにオーディオ記録を行った後(RPD-1000、パイオニア社)、フィリップス社のCDプレーヤーマークを利用し、記録されたオーディオ信号を再生することができた。CD-CATS(スウェーデン、Audio Development社)で記録特性を評価した結果も全項目がCD規格(Orange Book Part 11)を満足した。また、650nmの波長で42%の反射率を示すことにより、DVDプレーヤーで再生可能であった。

【0049】＜実施例3＞実施例1において、基板のプレグループの深さを230nm、下部幅250nm、中間幅470nmの基板を使用した他は実施例1の方法と同様にして緩衝層の厚さが85nmの光ディスクを製造し、その特性を評価した。

【0050】その結果、記録前780nmで反射率が72%であって、記録後Rtopが68%、CNRが62dBであった。また、ヤマハレコーダを利用して2-4倍速記録後に評価した特性がCD規格を満足し、650nmの波長で反射率は44%を示し、DVDプレーヤー

で再生可能であった。

【0051】＜実施例4＞実施例1において、金属記録薄膜としてAlを利用し、8nmの厚さで形成した他は実施例1の方法と同様にして緩衝層の厚さが90nmの光ディスクを製造し、その特性を評価した。

【0052】その結果、780nmレーザを使用する時、記録前反射率が71%であり、8mV、1.3m/secの条件下に記録後Rtopが65%であり、CNRが62dBの記録信号を得、650nmの波長で反射率は32%であった。CDレコーダを利用し、このディスクに音楽を記録した後、CDプレーヤー及びDVDプレーヤーで再生することができた。

【0053】＜実施例5＞実施例1において、フェロセンに代えて1,1-ジメチルフェロセン(分解温度107℃、重量減少率100wt%/分解温度+50℃、アルドリチ社)を使用した他は実施例1の方法と同様にして、緩衝層の厚さが95nmの光ディスクを製造した。このディスクにオーディオ記録を行なった後、CDプレーヤー及びDVDプレーヤーで再生したところ、再生可能であった(780nmでRtop66%、CNR63dB、650nmで反射率34%)。さらに、CD-CATSで記録特性を評価した結果も全項目がCD規格を満足した。

【0054】＜実施例6＞実施例2において、ABINに代えてジクミルバーオキシド(分解温度117℃、重量減少率100wt%/分解温度+50℃、アルドリチ社)を使用した他は実施例1の方法と同様にして、緩衝層の厚さが105nmの光ディスクを製造した。このディスクにオーディオ記録後、CDプレーヤー及びDVDプレーヤーで再生したところ、再生可能であった(780nmでRtop65%、CNR62dB、650nmで反射率35%)。さらに、CD-CATSで記録特性を評価した結果も全項目がCD規格を満足した。

【0055】＜比較例1-2＞実施例1において、緩衝層形成時にフェロセンを使用せずに、L-04とS-04のみを0.28g使用したこと(比較例1)及びNi薄膜を使用しないこと(比較例2)を除いては実施例1の方法と同様にして光ディスクを製造した。

【0056】比較例1、2及び実施例1において製造されたディスクに対し、2.4m/secの速度で記録時にβ4%を基準にする最適の記録パワーを測定した結果、実施例1のディスクの場合は10.5mW、比較例1の場合は12mW、比較例2の場合は13mWに現れた。すなわち、本発明の実施例においては比較例に比べ低い記録パワーが要求されることにより、記録感度が改良されることが分かり、これにより本発明の金属薄膜及び添加剤の添加効果が裏付けられる。さらに、記録後、キセノンランプ0.53kW/m²、相対湿度50、40℃で光信頼性に対する試験としてBLER及び反射率を測定した結果、実施例1のディスクはBLERと反射

率がそれぞれ20と66%に変化が全く見られなかったが、比較例1のディスクの場合にはBLERが初期の50から96時間後1200に、比較例2の場合にはBLERが初期の10から96時間後測定が不可能な程度に激しく損傷されていた。すなわち、本発明においては、金属膜の存在によりBLER値が低くなるに従い光信頼性が大幅に向上することが分かる。

【0057】＜比較例3＞実施例1において、基板のプレグループの深さが80nm、下部幅100nm、中間幅が350nmの基板を使用し、L-04とS-04との1:1混合物0.23gとフェロセン0.26gを10mlのDAAに溶解した溶液を使用した他は実施例1の方法と同様にして光ディスクを製造した。この光ディスクの記録前反射率は780nmで67%であったが、ヤマハレコーダで2倍速記録時に記録信号の大きさを示す比 I_{111} が0.55で、規格から要求される0.60を満たさなく、ジッタが50-60nsで規格から要求される35ns以下を満足できず、CDプレーヤーで再生が不可能であった。

【0058】＜比較例4＞基板のプレグループの深さが260nm、下部幅30nm、中間幅が300nmの“V”字形のプレグループを有する基板を使用した他は実施例1の方法と同様にして光ディスクを製造した。その結果、BLERが1500、ジッタが50ns以上、780nmでR_{top}が65%で記録再生が可能ではあったが、記録特性が良好でなかった。

【0059】

【発明の効果】以上述べたように、本発明による光記録媒体は記録可能であり、630nm-790nm範囲の再生光、特に、630-660nmの短波長再生光を使用するDVDプレーヤーと770-790nmの長波長再生光を使用するCDプレーヤーにおいて再生可能であ*

り、金属記録薄膜を基板上に使用することにより記録信号の大きさを増加させ、光信頼性を高めることができ、緩衝層の厚さが薄いことから、製造コストのダウンを図ることができる。さらに、緩衝層に分解時に重量減少が急激におこる物質が添加される場合、記録感度と信頼性がより向上されうる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一態様による光ディスクの構造及び記録/再生の原理を示す図面である。

【図2】光ディスクの緩衝層の厚さによる反射率の変化を示すグラフである。

【図3】本発明の光ディスクの緩衝層の形成時に添加剤として使用される物質に対する重量減少率と熱分析の結果を示すグラフである。

(a) フェロセンに対する重量減少率と熱分析グラフである。

(b) AIBNに対する重量減少率と熱分析グラフである。

【図4】本発明の一実施例により製造される光ディスクにおいて、記録パワーによるCNRの変化を示すグラフである。

【図5】本発明の一実施例による光ディスクと従来の光ディスク(Dye CD-R)の再生時に再生光の波長による反射率の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

10・・・基板

20・・・金属記録薄膜

30・・・緩衝層

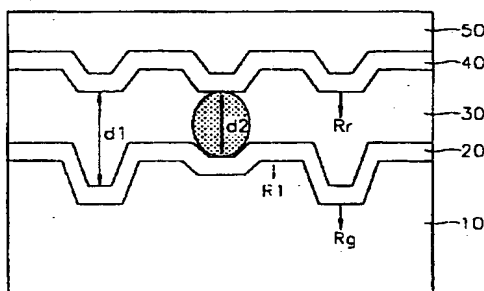
40・・・反射膜

50・・・保護膜

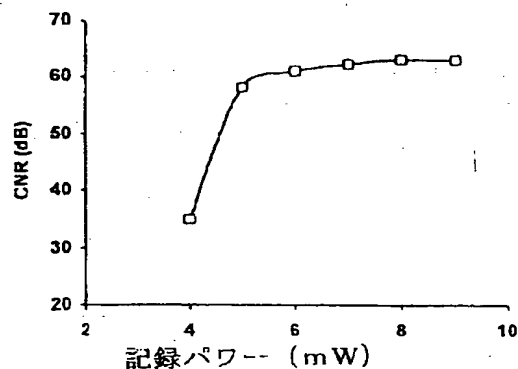
d1・・・未記録部位の緩衝層の厚さ

d2・・・記録部位の緩衝層の厚さ

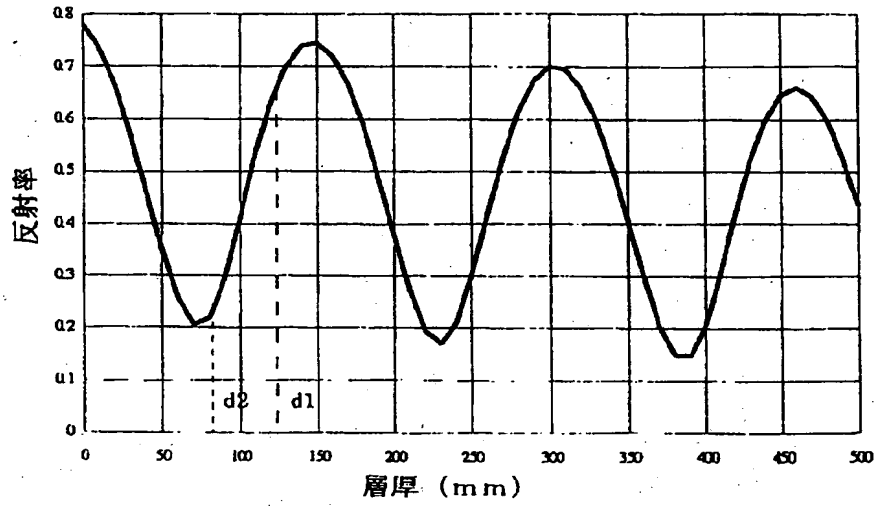
【図1】



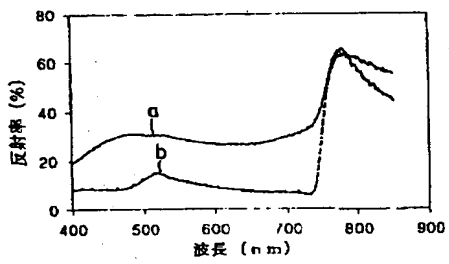
【図4】



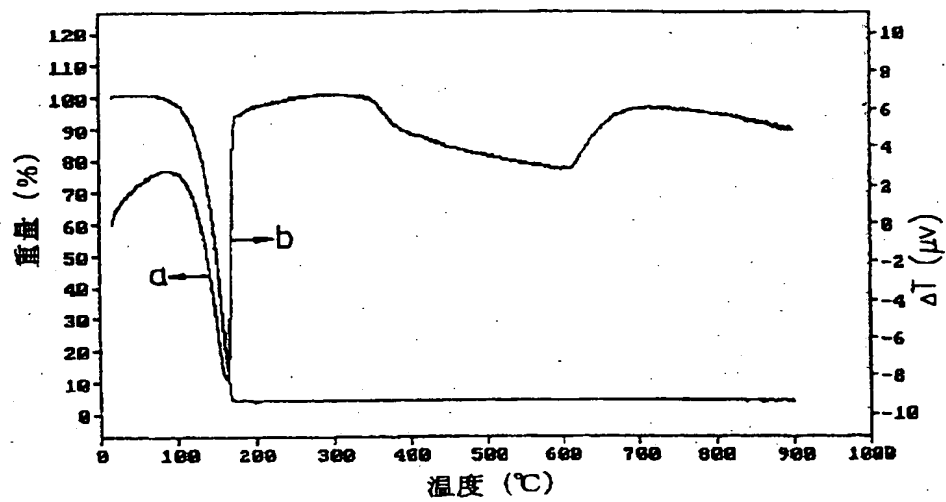
【図2】



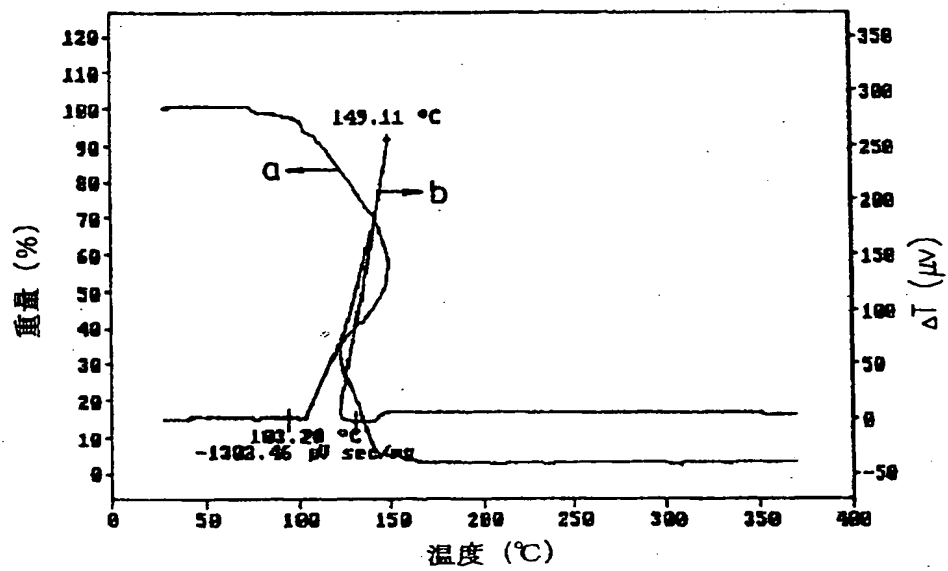
【図5】



【図3】



(a)



(b)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

F I

G 1 1 B 7/24

5 6 1

G 1 1 B 7/24

5 6 1 J

B 3 2 B 7/02

1 0 3

B 3 2 B 7/02

1 0 3

15/08

15/08

Q

23/00

23/00

27/30

27/30

Z

A

B

27/36

27/36

27/40

27/40

C 0 9 D 1/00

C 0 9 D 1/00

5/00

5/00

Z

129/04

129/04

A

131/02

131/02

171/00

171/00

Z

175/04

175/04

// C 0 9 D 125/04

125/04

133/00

133/00